

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

часть II

**Скорость химической реакции -
- развитие реакции во времени**

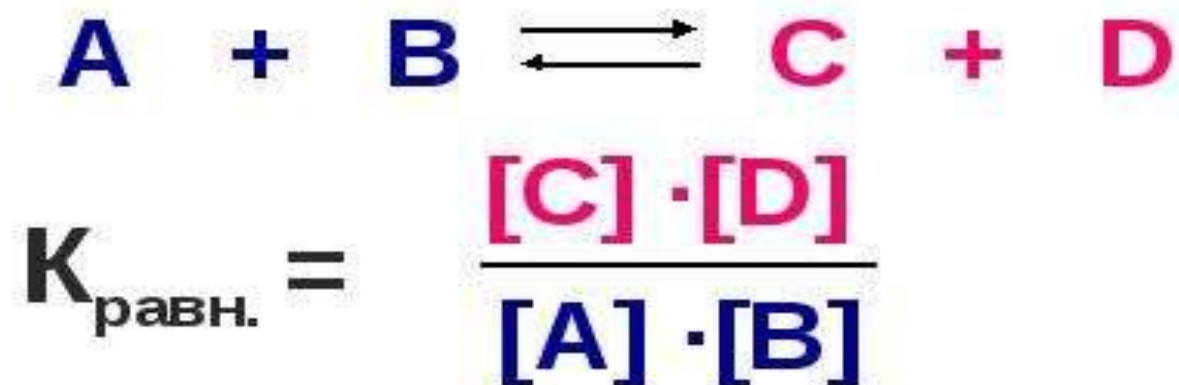
Лектор Ван Е.Ю.

План лекции

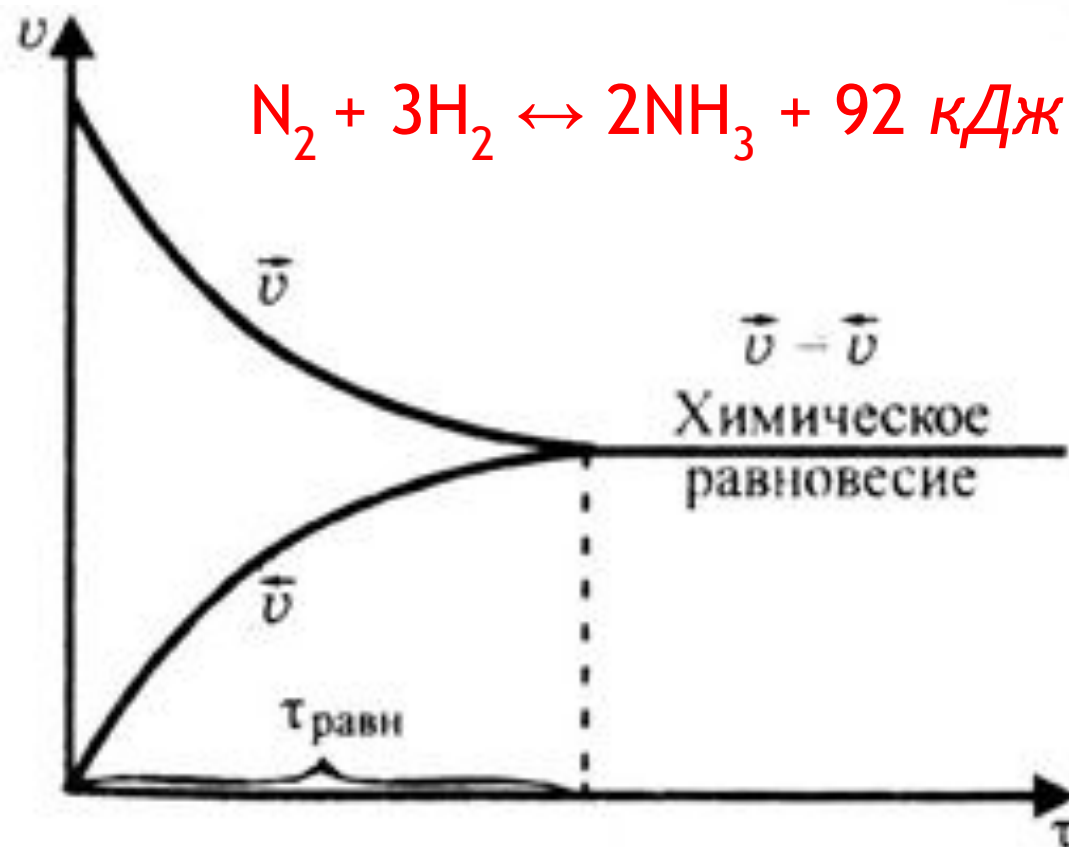
- ▶ 1. Химическое равновесие с позиции кинетики
- ▶ 2. Теория Аррениуса, энергия активации
- ▶ 3. Катализ

Константа равновесия

- Константа равновесия характеризует соотношение между концентрациями конечных и исходных веществ при наступлении равновесия:



Химическое равновесие - состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.

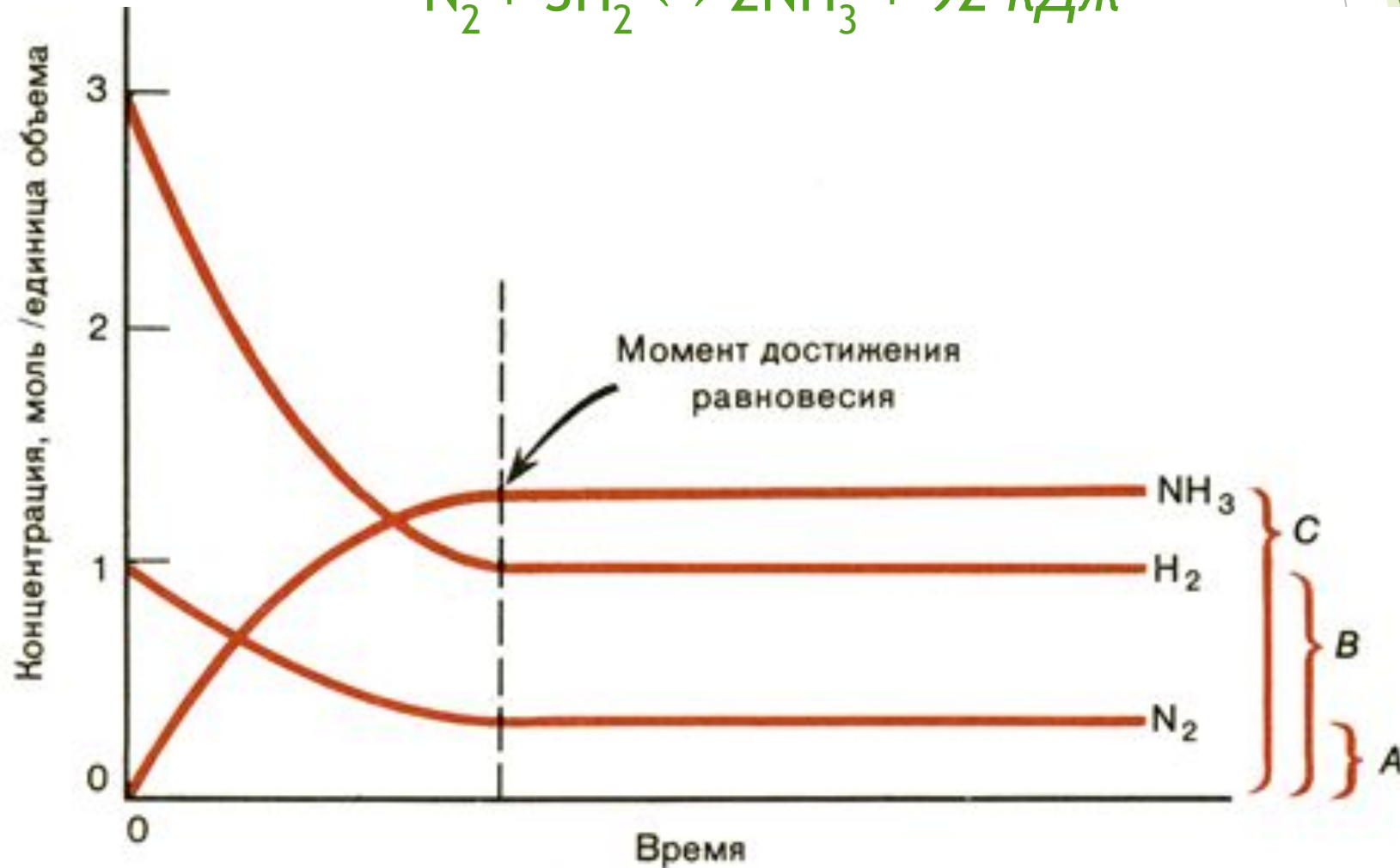


Неустойчивое равновесие

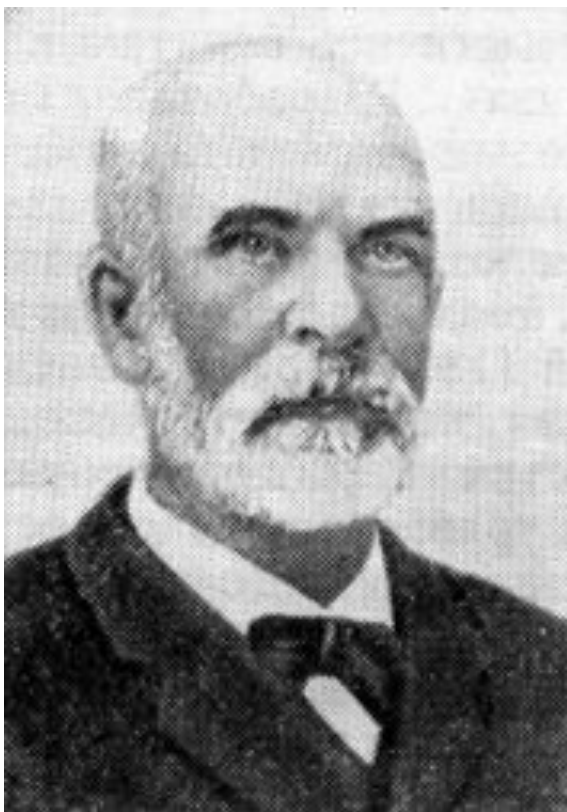


Равновесными называются концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

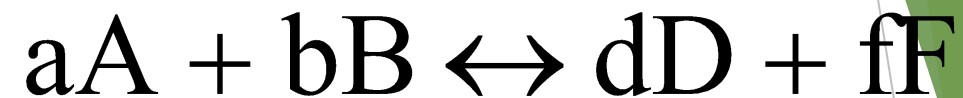
Изменение концентраций реагентов и продуктов в реакции синтеза аммиака по мере достижения равновесия.



Вывод константы химического равновесия



ГУЛЬДБЕРГ
Като Максимилиан
(2.08.1836-14.1.1902)



В состоянии химического равновесия:

$$v = v$$

$$k[A]^a[B]^b = k[D]^d[F]^f$$

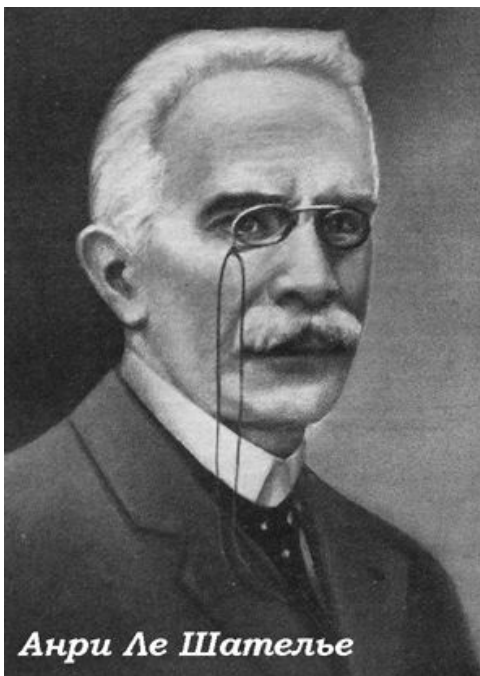
$$K_{\text{равн}} = \frac{k}{k} = \frac{[D]^d[F]^f}{[A]^a[B]^b}$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

Константа химического равновесия - отношение произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам.

Константа химического равновесия - отношение констант скоростей прямой и обратной реакций

$K_{\text{равн}}$ зависит от:
 а) природы вещества
 б) температуры



Анри Ле-Шателье
(8.10.1850 - 17.09.1936)

Принцип Ле Шателье

Смещение химического равновесия. (Принцип Ле Шателье)

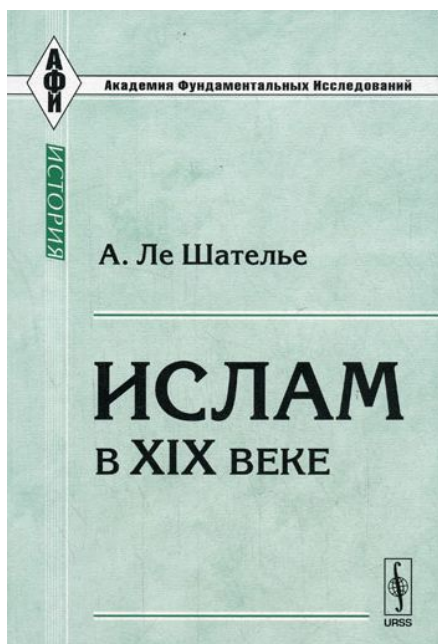
Занимался исследованием процессов воспламенения, горения, взрывов и детонации. Нашел условия синтеза аммиака (1901), рудничного газа.

В 1884 году сформулировал общий закон смещения химического равновесия.

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия оказывается внешнее воздействие, равновесие смещается в таком направлении, чтобы свести к минимуму влияние этого воздействия.



Студенты Сорбонны, слушавшие лекции Ле-Шателье в 1907-1908 годах, так записывали в своих конспектах: *"Изменение любого фактора, могущего влиять на состояние химического равновесия системы веществ, вызывает в ней реакцию, стремящуюся противодействовать производимому изменению. Повышение температуры вызывает реакцию, стремящуюся понизить температуру, то есть идущую с поглощением тепла. Увеличение давления вызывает реакцию, стремящуюся вызвать уменьшение давления, то есть сопровождающуюся уменьшением объема..."*.



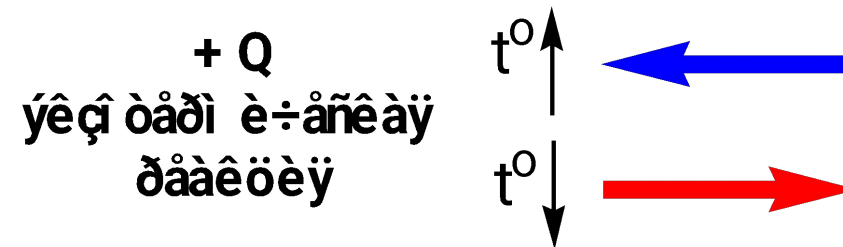
Будущий открыватель знаменитого принципа был широко образованным и эрудированным человеком. Много времени он посвятил изучению религии и древних языков. В возрасте 27 лет Ле-Шателье стал профессором.

К сожалению, Ле-Шателье не был удостоен Нобелевской премии. Причина заключалась в том, что первоначально премия присуждалась только авторам работ, выполненных или получивших признание в год получения премии. Важнейшие работы Ле Шателье были выполнены задолго до 1901 года, когда состоялось первое присуждение Нобелевских премий.

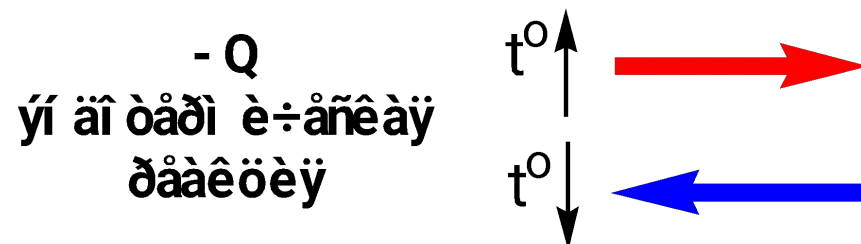
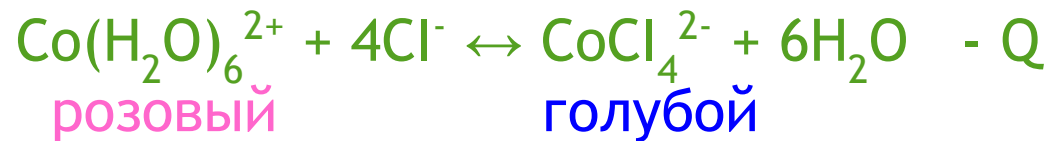
1. Влияние изменения температуры на смещение равновесия



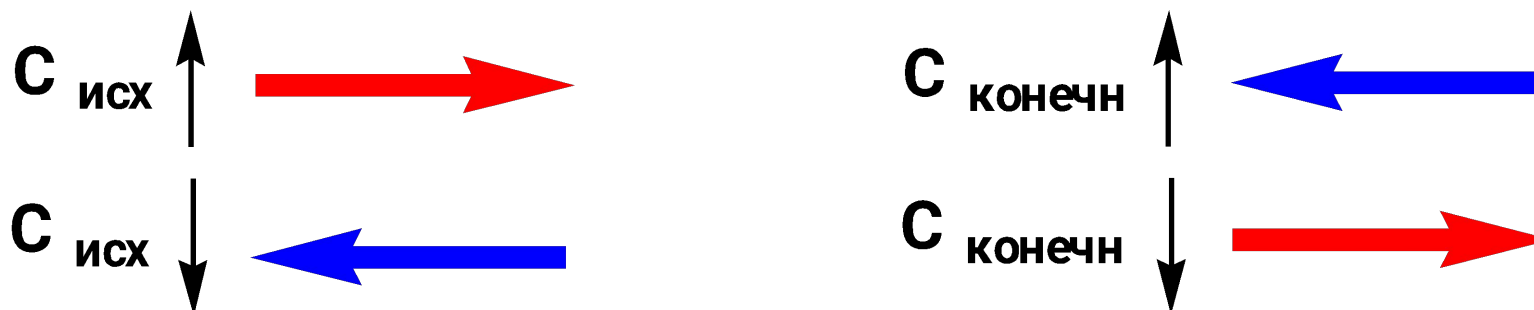
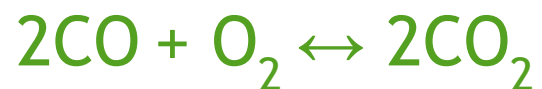
Экзотермическим реакциям благоприятствует
понижение температуры



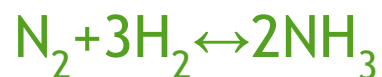
Эндотермическим реакциям благоприятствует
повышение температуры



2. Влияние изменения концентрации.



3. Влияние изменения давления.



11

Влияние давления для равновесных газовых реакций определяется числом молей до и после реакции :



$$n_{\text{исх}} = n_{\text{прод}}$$

11

Теория активации Аррениуса

► Хим. реакция может происходить только при столкновении активных частиц, т.е. тех, которые обладают характерной для данной реакции энергией, необходимой для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками частиц

Энергия активации
(E_a , кДж/моль) – это
избыточный запас энергии
молекулы над средне
статистическим запасом
энергии, позволяющий
молекуле реализовать хим.
взаимодействие

► Согласно молекулярно-кинетической теории газов для каждой системы существует порог энергии E_a , начиная с которого энергия достаточна для протекания реакции

E_a меняется от 0 до 500 кДж/моль

- ▶ **Энергия активации** - минимальное количество энергии, которое требуется сообщить системе (джоуль на моль), чтобы произошла реакция. Термин введён Сванте Августом Аррениусом в 1889. Типичное обозначение энергии активации E_a
- ▶ В химической модели, известной как Теория активных соударений, есть три условия, необходимых для того, чтобы произошла реакция:

- ▶ Молекулы должны столкнуться. Это важное условие, однако его не достаточно, так как при столкновении не обязательно произойдёт реакция.
- ▶ Молекулы должны обладать необходимой энергией (*энергией активации*). В процессе химической реакции взаимодействующие молекулы должны пройти через промежуточное состояние, которое может обладать большей энергией. То есть молекулы должны преодолеть энергетический барьер; если этого не произойдёт, реакция не начнётся.
- ▶ Молекулы должны быть правильно ориентированы относительно друг друга.

► При низкой (для определённой реакции) температуре большинство молекул обладают энергией меньшей, чем энергия активации, и неспособны преодолеть энергетический барьер. Однако в веществе всегда найдутся отдельные молекулы, энергия которых значительно выше средней. Даже при низких температурах большинство реакций продолжают идти. Увеличение температуры позволяет увеличить долю молекул, обладающих достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер. Таким образом повышается скорость реакции..

- ▶ Уравнение Аррениуса устанавливает связь между энергией активации и скоростью протекания реакции:
- ▶ k — константа скорости реакции, A — фактор частоты для реакции, R — универсальная газовая постоянная, T — температура в кельвинах.
- ▶ С повышением температуры растёт вероятность преодоления энергетического барьера.

- Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике для приближённых вычислений кроме уравнения Аррениуса используют правило Вант-Гоффа: повышение температуры на 10 К увеличивает для большинства реакций скорость в 2-4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:
- где γ — температурный коэффициент скорости (его значение лежит в интервале от 2 до 4). Правило Вант-Гоффа является весьма грубым и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

► E_a - велика, скорость реакции – мала

► E_a – мала, скорость – велика

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

• k – константа скорости реакции, A – фактор частоты для реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в кельвинах.

ПРЕДЭКСПОНЕНТА И ЭКСПОНЕНТА

- ▶ Предэкспоненциальный множитель (A) дает некоторую характеристику полного числа столкновений
- ▶

$$\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

доля результативных
столкновений

► **Переходное состояние** — состояние системы, при котором уравниваются разрушение и создание связи. В переходном состоянии система находится в течение небольшого (10^{-15} с) времени. Энергия, которую необходимо затратить, чтобы привести систему в переходное состояние, называется энергией активации. В многоступенчатых реакциях, которые включают в себя несколько переходных состояний, энергия активации соответствует наибольшему значению энергии. После преодоления переходного состояния молекулы вновь разлетаются с разрушением старых связей и образованием новых или с преобразованием исходных связей. Оба варианта возможны, так как происходят с высвобождением энергии (это хорошо видно на рисунке, поскольку оба положения лежат энергетически ниже энергии активации). Существуют вещества, способные уменьшить энергию активации для данной реакции. Такие вещества называют катализаторами. В биологических реакциях в качестве катализаторов выступают ферменты.

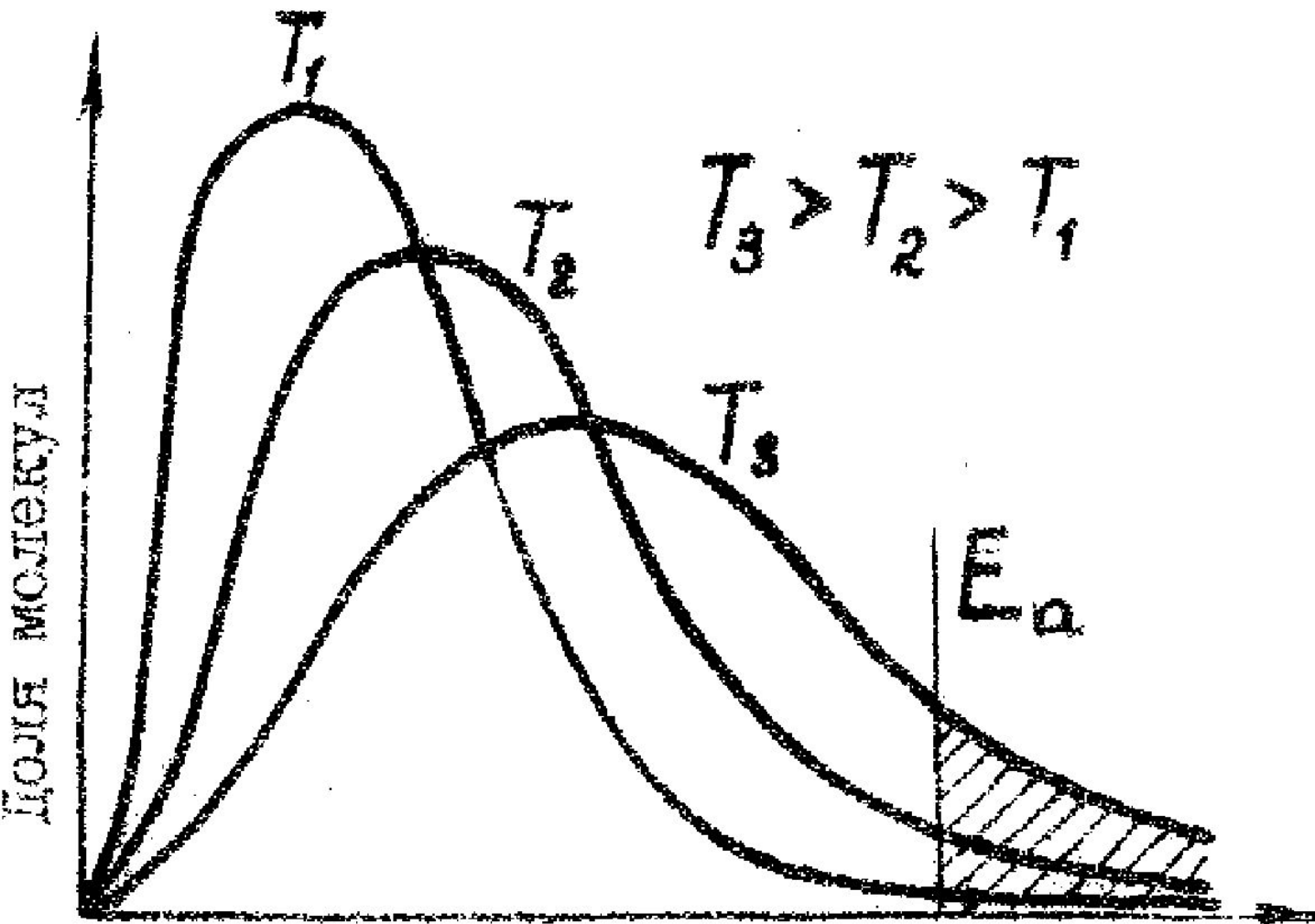


Соотношение между энергией активации (E_a) и энтальпией (энтропией) реакции (ΔH) при наличии и при отсутствии катализатора. Наивысшая точка энергии представляет собой **энергетический барьер**. В присутствии катализатора энергии, которая необходима для начала реакции, требуется меньше.



Распределение молекул газа по их энергии при различных t^0

(Исследования Максвелла – Больцмана)

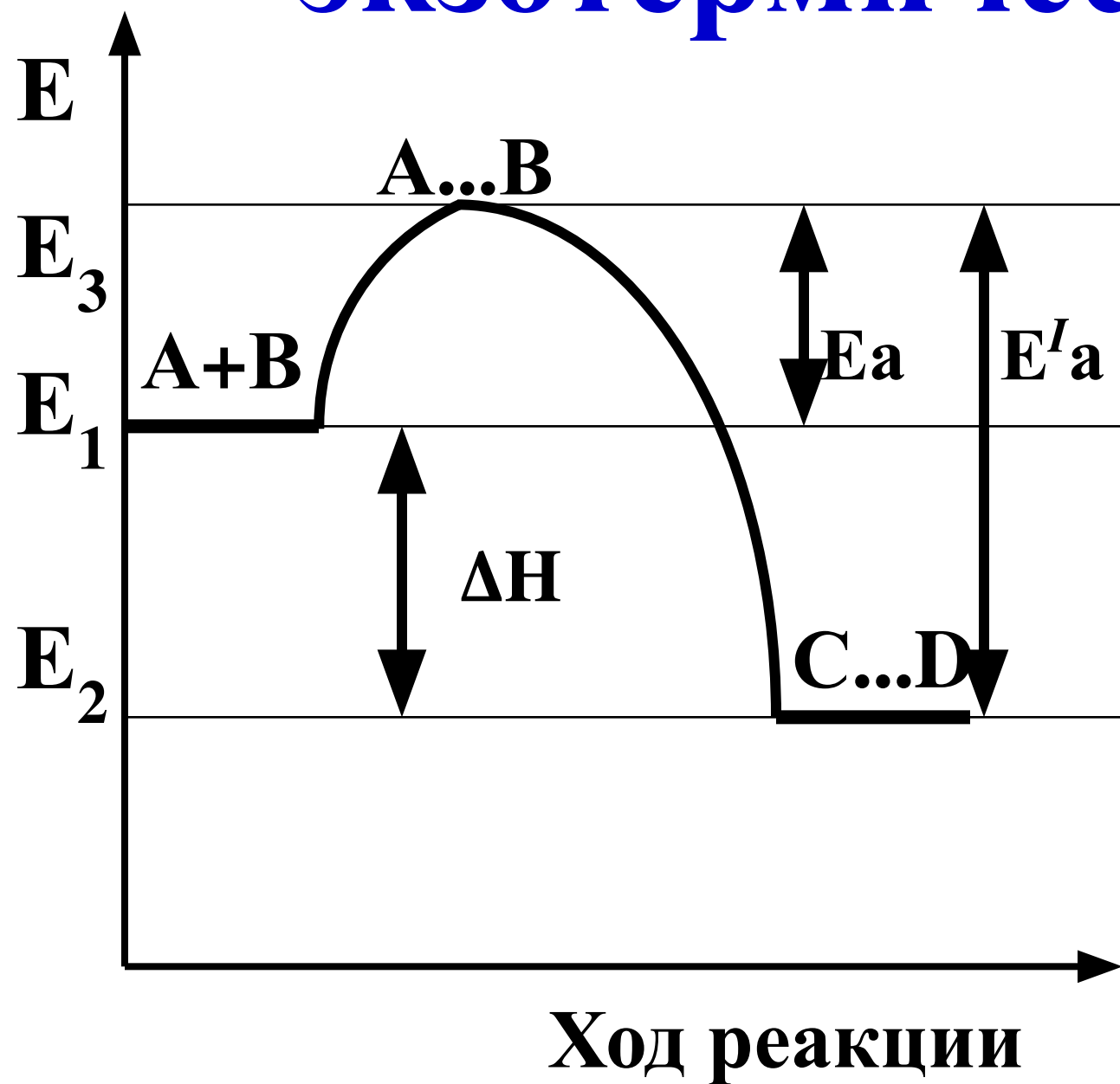


При ув-ии t^0
доля молекул,
имеющих
энергию $\geq E_a$
ув-ся

Это приводит к
увеличению
скорости

Энергетический профиль экзотермической реакции

**A...B – активир.
комплекс**

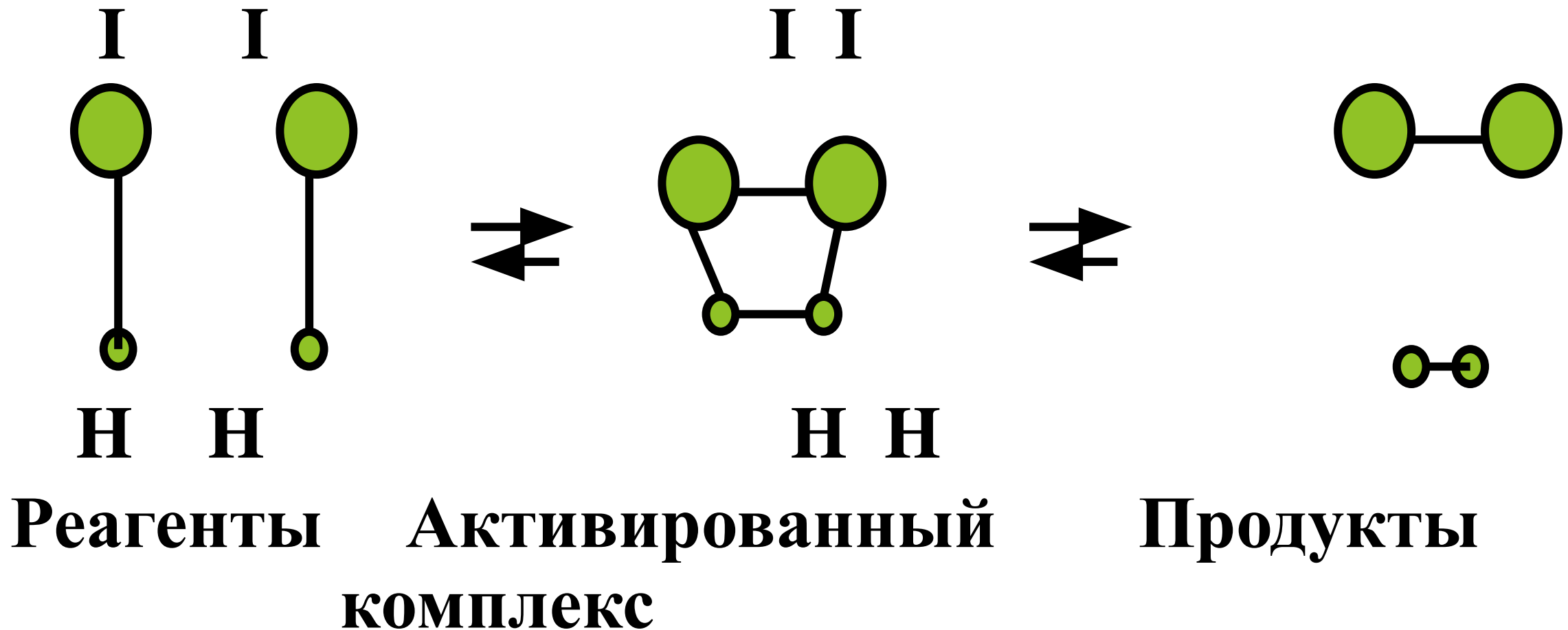
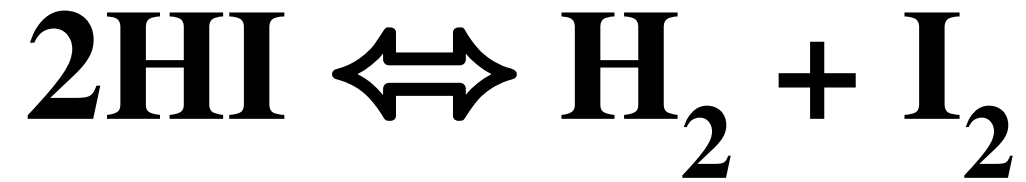


**E_1, E_2, E_3 - средняя
энергия молекул
реагентов, продуктов,
переходного
состояния**

**$E_a = E_3 - E_1$ - энергия
активации.**

**E'_a - энергия
активации обратной
р-ции**

Промежуточный активированный комплекс



Определение энергии активации

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

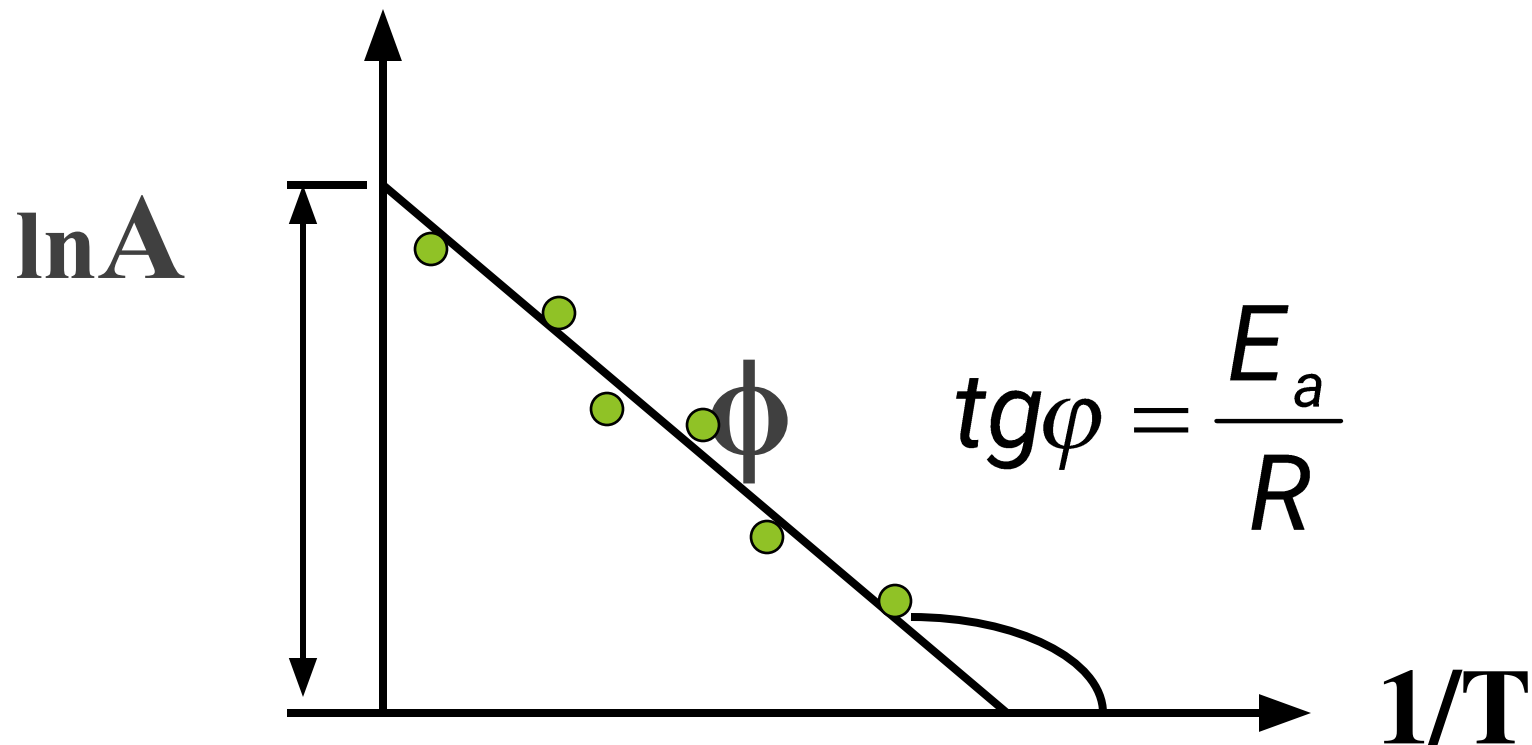
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

Графическое определение E_a

E_a и A находят из графика в аррениусовских координатах ($\ln k$ — $1/T$)

$\ln k$



Способы активации молекул

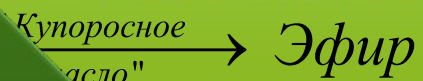
- ▶ термический
- ▶ светом
- ▶ ионизирующее излучение
- ▶ γ , $\bar{e}$ -, p^+ -, n^0 -излучение
- ▶ корпускулярные и др.
- ▶ механохимическая
- ▶ звуковая активация

Каталіз

. Исторические корни катализа.



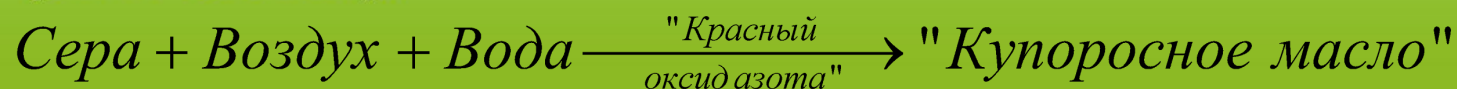
1552 – Первая документированная дата о «аномальном» явлении. 1552 год:



- К началу XIX века накопились данные о существовании обширной группы аномальных реакций, характеризующихся внестехиометрическим соотношением реагентов.

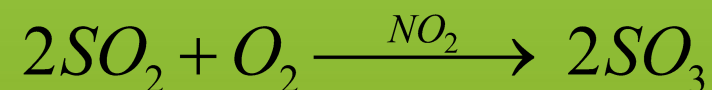


1793 – Нико
(1777-1862 гг.)

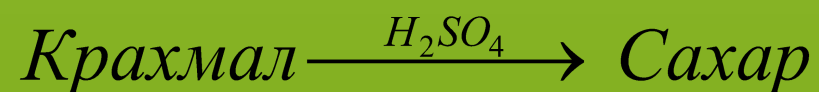


Исторические корни катализа.

1806 – Никола Клеман (1779-1841 гг.) и Шарль Дезорм (1777-1862 гг.):



1811 – Константин Готлиб Сигизмундович Кирхгоф (1764-1823 гг.):



Две эти работы имели огромное прикладное значение! Именно они инициировали поиск веществ, стимулирующих превращения химических соединений в реакциях с внестехиометрическим соотношением реагентов.

Исторические корни катализа.



Гемф

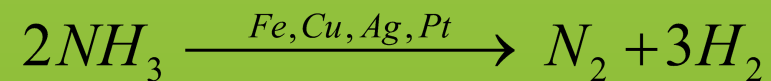


Луи



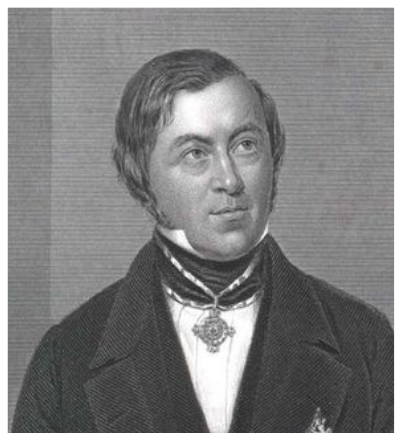
Иоганн Вольфганг Деберейнер
(1780-1849 гг.)

- 1813 год – Луи Тенар и Гемфри Дэви :



- Все эти открытия вызвали поток исследований каталитических явлений, обусловленный их большим практическим, техническим и экономическим значением.

Становление теории катализа.



Эйльхард Альфред Митчерлих (1794 – 1863 гг.) в 1833 году вводит понятие «*контактной реакции*»



Йенс Якоб Берцелиус (1779 – 1848 гг.) в 1835 году предлагает новое слово ***catalysis***, от греческого *καταλψις* – разрушение.

Определение катализа.



Георгий Константинович Боресков
(1907-1984 гг.):

«Феноменологически катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав».

1962 г.

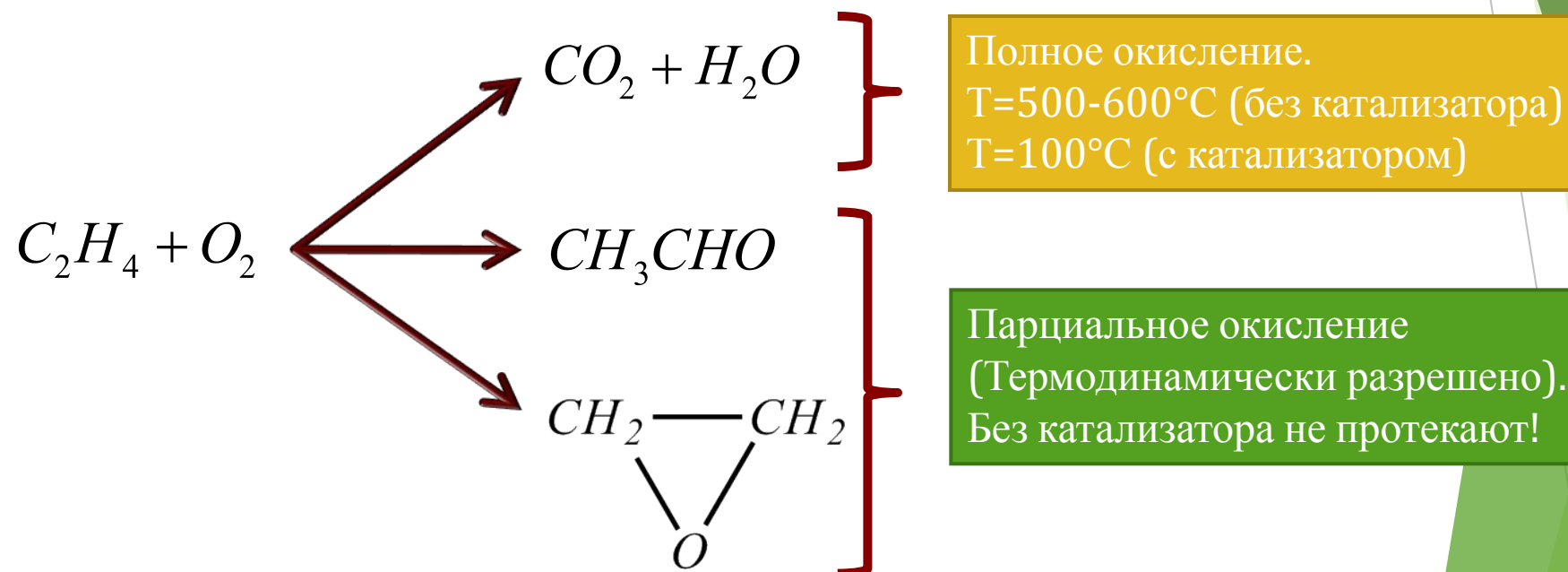
► **Катализ** — это явление ускорения реакции под действием веществ не расходующихся в реакции

► **Каталитические реакции** — это реакции, в которых изменяется путь при неизменных реагентах и продуктах

- **Катализатор** – это вещество, которое многократно участвует в промежуточных стадиях реакции, но выходит из нее химически неизменным
- **Еа** промежуточных стадий с участием катализатора меньше, чем **Еа** р-ции без катализатора

Основные положения определения катализа.

1. Возбуждение и ускорение химических реакций.



Катализ может быть использован для ускорения всех *термодинамически возможных* химических реакций

Основные положения определения катализа.

2. Промежуточное химическое взаимодействие.

Катализ – явление химическое (в более полной форме – физико-химическое), но не физическое!

3. Катализатор не расходуется в процессе реакции.

Это свойство отличает катализатор от инициатора. Катализатор не вносит свою свободную энергию в химическую систему.

4. Катализатор может изменяться в ходе реакции.

При этом изменение свободной энергии при изменении катализатора не является вкладом в свободную энергию реакции, а эти изменения – следствие побочных процессов, не связанных с каталитическим действием.

Основные положения определения катализа.

5. Малое количество катализатора может преобразовать громадные количества вещества.

Соотношения количества превращенного вещества к количеству катализатора (фактор использования катализатора) в известных в настоящее время примерах может достигать миллионов.

6. Катализатор не смещает термодинамическое равновесие химической реакции.

Задача поиска катализатора для термодинамически запрещенного процесса – бессмысленна!

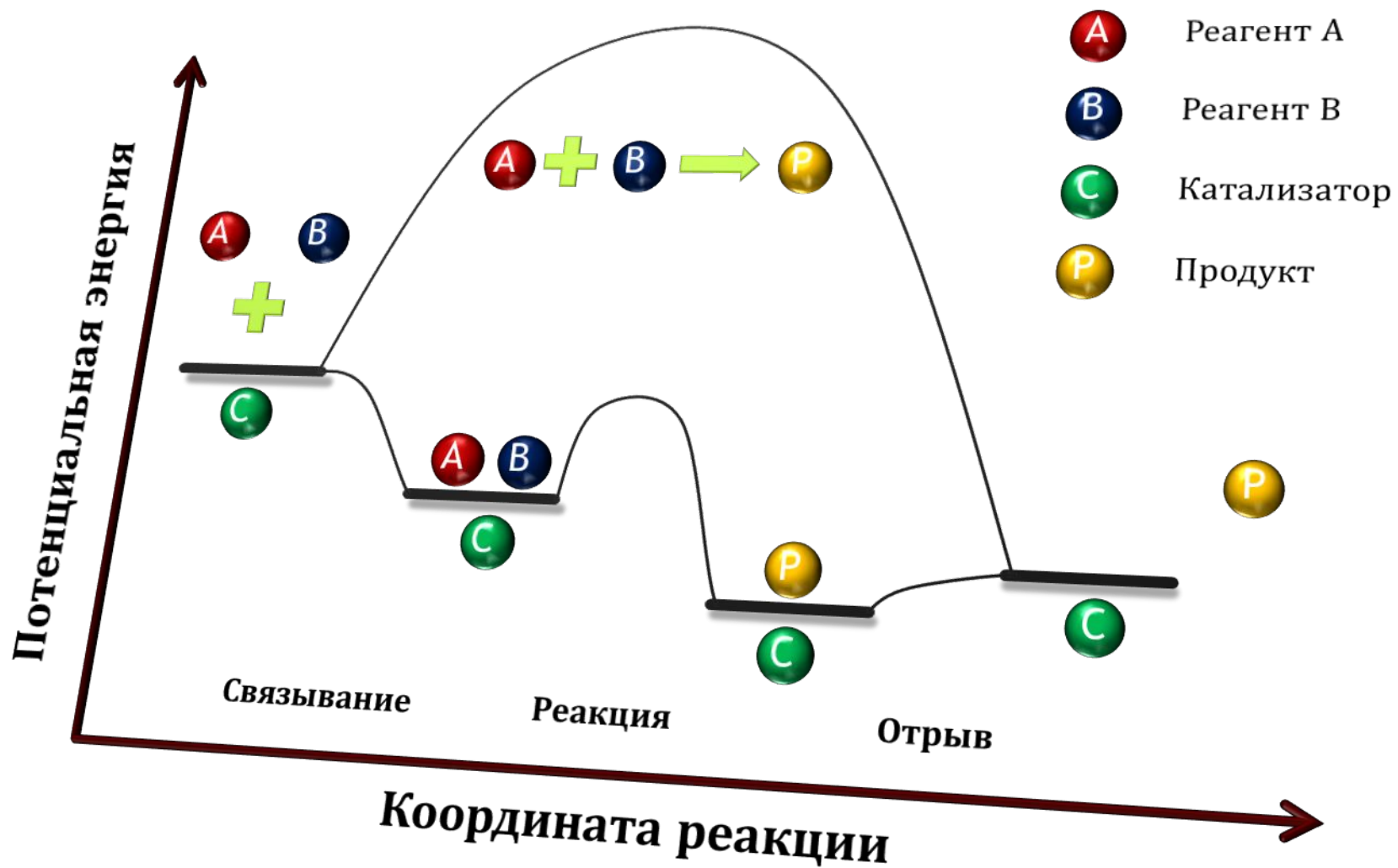
Катализатор.

Катализатор – вещество (индивидуальное химическое соединение или их смесь), присутствие которого в смеси реагентов приводит к возбуждению или существенному ускорению термодинамически разрешенной химической реакции между реагентами, в ходе которой это вещество не расходуется.



Каталитическая активность не может рассматриваться как некоторое универсальное свойство вещества, то есть нельзя сказать, что одни вещества могут быть катализатором, а другие нет.

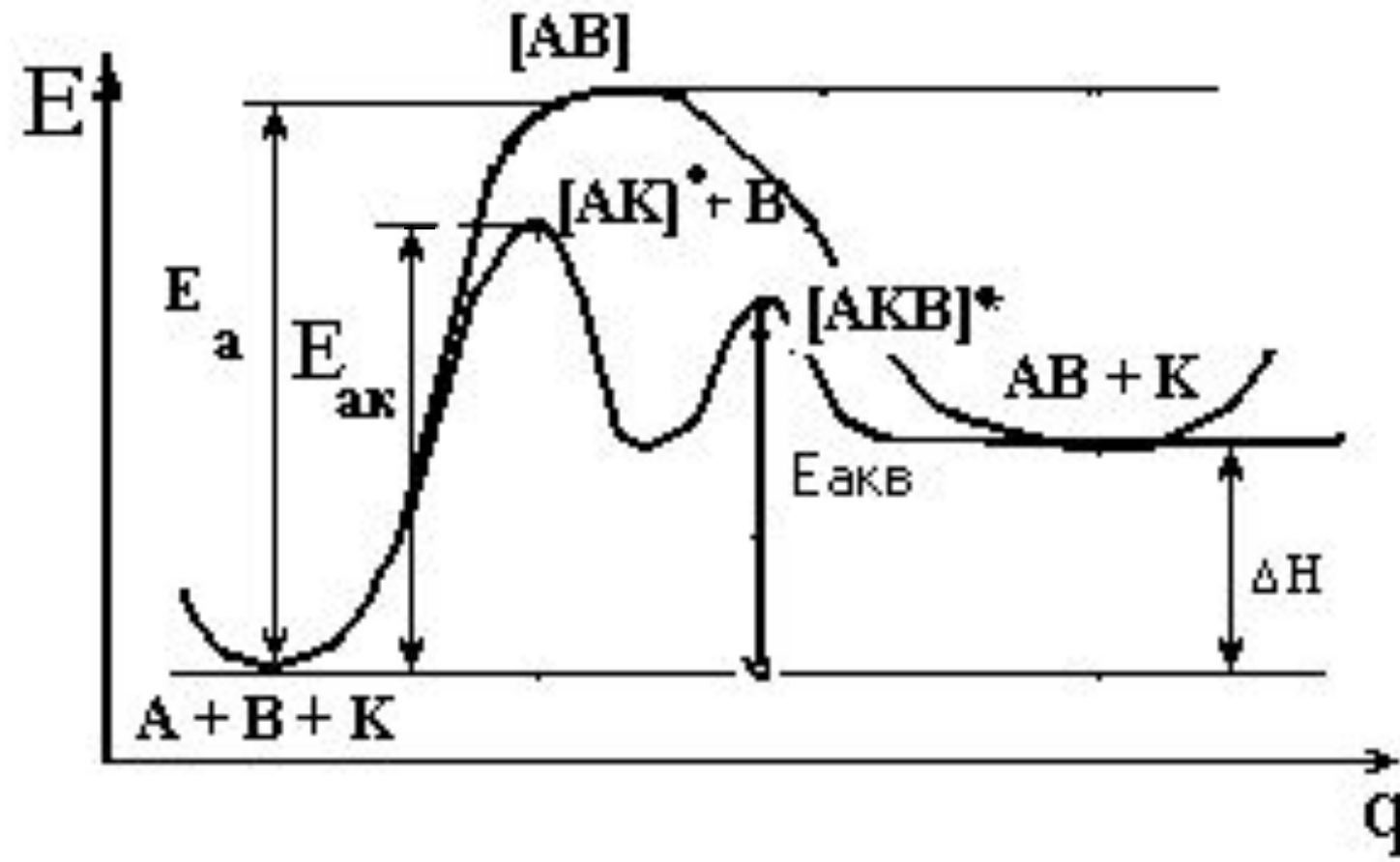
Энергетические профили реакций.



Энергетический профиль реакции

$A + B = AB$ (без катализатора)

$A + B + K \rightarrow [AK] + B \rightarrow [AKB] \rightarrow AB + K$ (с кат.)



Активный центр катализатора.

Активный центр катализатора – это химическое соединение (изолированное или агрегированное с другими молекулами или атомами), имеющее состав и структуру, обеспечивающие его реакционную способность в образовании промежуточных веществ (интермедиатов), необходимых для превращения субстратов в продукты.



Выявление природы (состава и строения) активных центров и разработка методов их получения является одной из главных задач науки о катализе.

Классификация катализаторов.

1. Катализатор может быть как индивидуальным веществом, так и смесью веществ.

❖ **ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ:** металлы, окислы, сульфиды, кислоты

$\text{Pt}_{\text{чернь}}$, Al_2O_3 , H_2SO_4 .

❖ **МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ:** сплавы, смешанные оксиды и т.д.

Катализатор синтеза аммиака: Fe - 80%, FeO - 14%, Fe_2O_3 - 1%,
 Al_2O_3 - 1%, K_2O - 4%, CaO, SiO_2 , MgO.

2. Катализатор может находиться в различных агрегатных состояниях.

❖ **газ** (NO)

❖ **жидкость** (раствор $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в пентане)

❖ **аморфное тело** (силикагель)

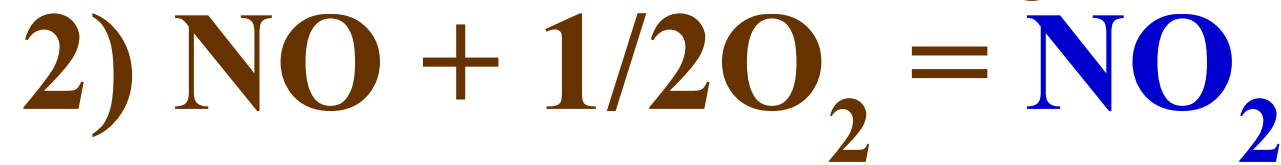
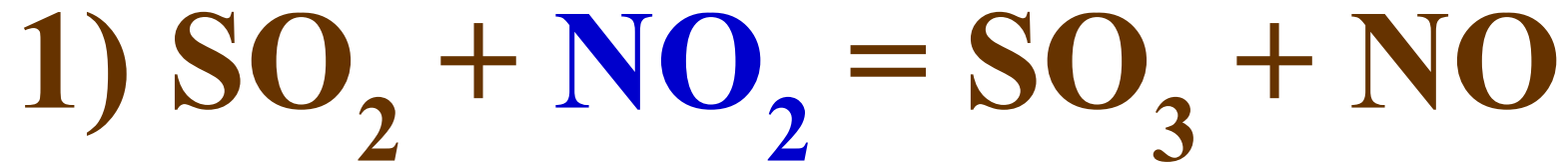
❖ **кристаллы** (цеолит)

Гомогенный катализ

(кат-р и реагент образуют одну фазу)

Пример: получение SO_3 окислением SO_2
в технологии получения H_2SO_4

Катализатор NO_2 ; все вещества - газы



Гетерогенный катализ

► Получение H_2SO_4 с помощью Pt кат-ра



► Эффективность гетерогенных кат-ров больше чем гомогенных

► Скорость реакций в гомогенном катализе зависит от концентрации кат-ра, а для гетерогенного - от его удельной поверхности

Типы каталитических систем.

Фазовое состояние		Примеры
Реагенты	Катализатор	
Гомогенный катализ		
газ	газ	$\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{O}_2]{[\text{NO}]} \text{SO}_3$
жидкость*	жидкость*	$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{OCH}_3$
газ**	жидкость	$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow[\text{HOR}]{\text{PdCl}_2} \text{C}_2\text{H}_3\text{OR}$
твердое тело**	жидкость	$\text{PhC}\equiv\text{CPh} \xrightarrow{\text{CoBr}_2} \text{PhC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$
Гетерогенный катализ		
газ	жидкость	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2} \text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2$
газ	жидкость	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_2\text{H}_6$
газ	твердое тело	$\text{RCl}_2 + \text{NaJ} \xrightarrow{\text{Fe}_3^+} \text{RJ} + \text{NaCl}$
жидкость	жидкость	$\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{Rh}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$
жидкость	жидкость	$\text{PhNO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{PhNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
жидкость	твердое тело	
газ+жидкость	твердое тело	

* Смешивающиеся жидкости

** Хорошо растворимы в жидкостях

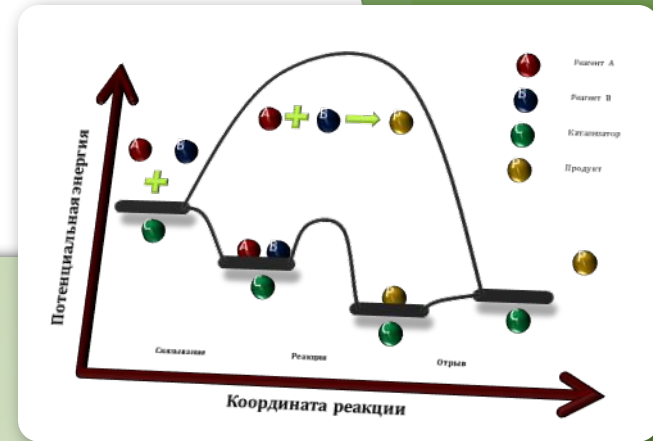
Типы каталитических систем.

Ферментативный катализ



Ферментативные системы, созданные природой, являются вызовом для современной науки о катализе.

Стадии каталитической реакции.



1. **Координация** (адсорбция) исходных реагентов на активном центре;
2. **Активация** субстратов и образование ими химического соединения с катализатором;
3. **Внутримолекулярная** перегруппировка химически связанного вещества;
4. **Диссоциация** (десорбция) продуктов реакции с активного центра.